

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018354 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 3/06, H01M 8/06
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010632
(22) 国際出願日: 2003年8月22日 (22.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-244890 2002年8月26日 (26.08.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 守岡 宏之

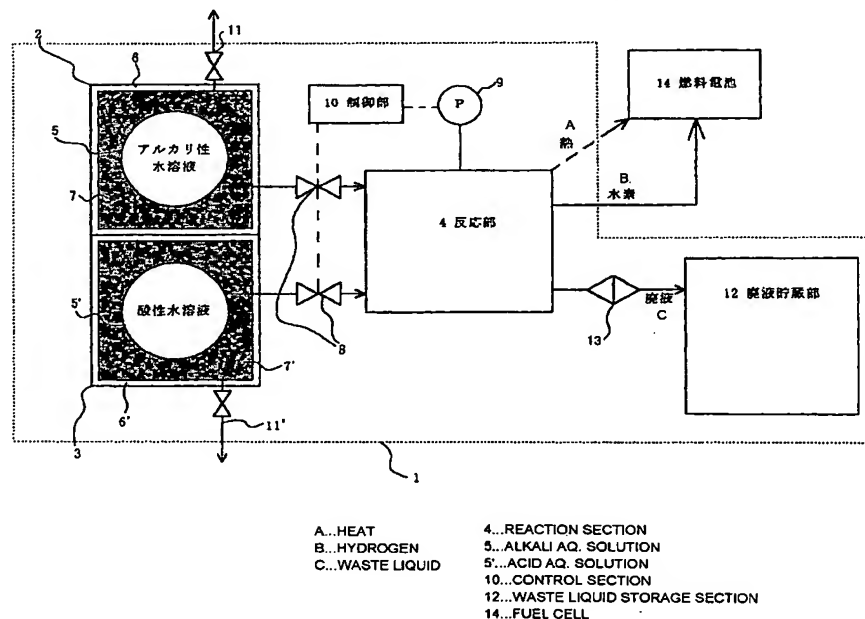
(MORIOKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山田 淳夫 (YAMADA, Atsuo) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 須藤 業 (SUDO, Go) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 猪俣 浩二 (INOMATA, Koji) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 戸木田 裕一 (TOKITA, Yuichi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF GENERATING HYDROGEN GAS, HYDROGEN GAS PRODUCTION APPARATUS AND ENERGY CONVERSION SYSTEM

(54) 発明の名称: 水素ガス発生方法、水素ガス製造装置及びエネルギー変換システム



(57) Abstract: A method of generating hydrogen gas, which can enhance the efficiency of hydrogen generation even in the absence of catalysts and can enhance reliability in repeated and long-term uses; a hydrogen gas production apparatus therefor; and an energy conversion system. A mixture system comprised of a metal hydride of the general formula: $\alpha_{z(1-x)}\beta_x[\text{BH}_y]$ (wherein each of α and β represents an atom selected from among those of Groups 1A, 2A and 2B of the periodic table; $3 < y < 6$; $0 \leq x \leq 1$; and $0 < z < 3$), water and another liquid whose pH value is lower than that of the metal hydride in the form of an aqueous solution is provided, and the metal hydride is decomposed. The apparatus comprises first storage

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

section (2) for storing an aqueous solution of metal hydride, second storage section (3) for storing another liquid whose pH value is lower than that of the above aqueous solution, and reaction section (4) for mixing the aqueous solution with the other liquid to thereby generate hydrogen gas. The thus obtained hydrogen gas is converted to electrochemical energy by means of an energy converter.

(57) 要約:

触媒を用いなくとも水素発生効率を高め、繰り返し及び長期的使用における信頼性の向上を図れる水素ガス発生方法、水素ガス製造装置及びエネルギー変換システムを提供する。

一般式: $\alpha_{z(1-x)}\beta_{zx} [BH_z]$ (但し α 、 β は周期表 1 A 族、2 A 族及び 2 B 族から選ばれた原子である。また $3 < y < 6$, $0 \leq x \leq 1$, $0 < z < 3$ である。) で表される金属水素化物と、水と、pH が前記金属水素化物の水溶液より小さい他の液体との混合系において、前記金属水素化物を分解する。

金属水素化物の水溶液を貯蔵する第 1 貯蔵部 (2) と、pH が前記水溶液より小さい他の液体を貯蔵する第 2 貯蔵部 (3) と、前記水溶液及び前記他の液体を混合して水素ガスを発生させる反応部 (4) とを有し、得た水素ガスをエネルギー変換装置で電気化学エネルギーに変換する。

明 細 書

水素ガス発生方法、水素ガス製造装置及びエネルギー変換システム

5

技術分野

本発明は、水素ガス発生方法、水素ガス製造装置及びエネルギー変換システムに関するものである。

10 背景技術

産業革命以後、自動車等の動力源としてはもちろん、電力発生など多岐にわたってガソリン、軽油などの化石燃料が用いられてきた。この化石燃料の利用により、人類は飛躍的な生活水準の向上や産業の発展を享受した。

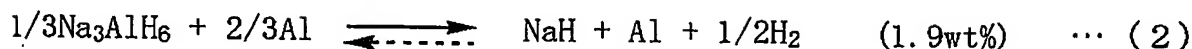
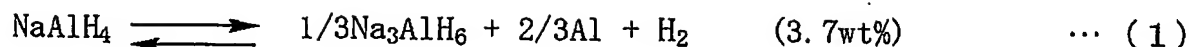
15 しかしながらその反面、地球は深刻な環境破壊の脅威にさらされ、さらに化石燃料の長期的安定供給にも疑問が投げかけられている。

そこで化石燃料に代わる代替クリーンエネルギーとして水素燃料が注目されている。それは、水素燃料が燃焼後には水のみを発生させるためである。この水素を有効に貯蔵、発生させ、かつ容易に運搬可能な材料

20 の開発が今注目されている。

最近、Ti、Zr等の触媒金属の存在下、150℃付近で、 NaAlH_4 が以下に示すような可逆的な水素化及び脱水素化反応を起こすことが報告された（文献Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) 1-9及び特表平11-510133号）。

25

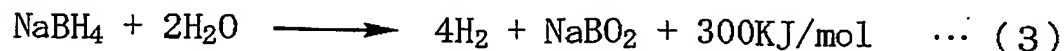


しかしながら、上記化学式(1)による NaAlH_4 の水素化及び脱
 5 水素化反応速度は、温度の低下と共に急激に遅くなる。例えば、 100°C 以下の温度域では実用的な水素吸蔵体としては機能しない。

また、触媒等の添加により、上記化学式(1)において、水素の理論
 放出量は3.7重量%であるが、実際に利用できる水素量は3重量%程
 度とされており、これは十分とはいえない。

10 一方、反応に可逆性はないものの、非常に多くの水素を取り出せる技
 術として、 NaH や MgH_2 などの金属水素化物と水を直接反応させる
 方法が提案されている。しかしながら、急激な反応であるために反応制
 御が極めて難しく、安全性確保の面でも多大な労力とコストが必要とさ
 れる。

15 このような制御性・安全性の問題を回避できる技術として、 NaBH_4
 や KBH_4 などの水素化物をアルカリ水溶液中で安定化させ、触媒機能
 を持つ金属と接触させることにより、常温・常圧で水素発生が可能なこ
 とが知られている(特開2001-19401号公報、国際公開第01
 /51410号パンフレット等)。この場合、触媒と水溶液の接触によ
 20 って必要時に必要量の水素ガスを取り出すことが可能である。例えば下
 記化学式(3)に示すように、この反応は水からも水素を得ることがで
 きる。



25

しかしながら、 BH_4^- や H_2O 分子の分解による水素ガスの発生方法

は、急激な体積変化を伴い、これによって衝撃波が生じる。そこで、衝撃波による触媒剥離を回避するために、触媒担持方法に特別な工夫を加える必要がある。また、十分な反応速度を確保する上でも触媒担持方法の工夫は重要であり、ここに多くの労力とコストが必要とされる。

- 5 また、水素発生反応は固体触媒と液体燃料の接触界面においてのみ進行するので、反応は触媒の活性比表面積によって律速される。上記の触媒担持方法における問題を解決し、最適化が図られたとしても、十分な水素発生速度を確保するためには、触媒活性の高い材料の選択と同時に、触媒量を単位時間あたりの最大水素発生量に合わせて、予め多めに担持
- 10 しておく必要がある。これは、少量の水素発生時には触媒の殆どが無駄になっている状況であり、システムの空間有効利用の面で好ましくなく、触媒及びその担持母体の導入量を増やすことは、そのままシステムの体積・重量増につながる。

- さらに、触媒は様々な反応種によって被毒され、その活性を失う。こ
- 15 こで、上記の反応種とは、機械的に触媒表面を覆うものと、化学的に失活させるものの双方を意味するが、液体燃料からこのような反応種を完全に取り除くことは不可能であり、繰り返し及び長期的使用における信頼性の面で一定の制限を加えざるを得ない。

- 例えば上記化学式（3）に示すように、反応が進行するに伴って生成
- 20 物である NaBO_2 の濃度が増加し、反応効率が低下するという問題点もある。これは、溶液の化学的性質が変化することにも起因するが、飽和濃度を超えると NaBO_2 が触媒表面に析出し、触媒活性を低下させることも原因となり得る。また、配管中で NaBO_2 が析出することによる目詰まり等の危険性が考えられる。

- 25 この反応系の本質的な欠点は、反応に伴って溶液組成が変化するところにあり、初期の溶液組成の自由度が制限されるばかりではなく、真の

理想組成溶液を連続的に使用できないという根本的な問題を抱えている。

更には、アルカリ性の水溶液から直接水素が発生するため、水素ガス中への苛性ソーダ等の不純物を含むミスト混入が避けられない。これは、デバイスの構成材料の選択を制限するばかりでなく、特性劣化の原因にもなる。

本発明は、上述したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、固液界面での不均一触媒反応の限界をなくし、触媒を用いなくても水素発生反応の効率を飛躍的に高めると同時に、繰り返し及び長期的使用における信頼性の向上を図ることができる水素ガス発生方法、水素ガス製造装置及びエネルギー変換システムを提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明は、下記一般式(1)で表される金属水素化物と、水と、
pHが前記金属水素化物の水溶液より小さい他の液体との混合系において、前記金属水素化物を分解する、水素ガス発生方法に係るものである。

一般式(1) : $\alpha_{z(1-x)}\beta_{zx} [BH_y]$

(但し、前記一般式(1)において、 α 、 β は互いに異なり、周期表1A族、2A族及び2B族から選ばれた原子である。また、 $3 < y < 6$ 、
 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < z < 3$ である。)

また、前記一般式(1)で表される金属水素化物の水溶液を貯蔵する第1貯蔵部と、pHが前記金属水素化物の水溶液より小さい他の液体を貯蔵する第2貯蔵部と、前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体を混合して水素ガスを発生させる反応部とを有する、水素ガス製造装置に係るものである。

さらに、水素ガス製造装置及びエネルギー変換装置から構成され、前

記水素ガス製造装置で得た水素ガスを前記エネルギー変換装置で電気化学エネルギーに変換するシステムであって、前記水素ガス製造装置が、前記一般式（１）で表される金属水素化物の水溶液を貯蔵する第１貯蔵部と、 pH が前記金属水素化物の水溶液より小さい他の液体を貯蔵する第２貯蔵部と、前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体を混合して水素ガスを発生させる反応部とを有する、エネルギー変換システムに係るものである。

本発明によれば、前記一般式（１）で表される前記金属水素化物と、前記水と、 pH が前記金属水素化物の水溶液より小さい前記他の液体との混合系において、前記金属水素化物を分解するので、前記水溶液－前記液体間、即ち液相の均一反応を行うことができ、反応活性点が従来の固体触媒と液体燃料の接触反応に比べて格段に多くなるので、効率的な水素発生が実現できる。

また、前記水溶液－前記液体間の均一反応は、従来の触媒アシストの反応とは異なり、化学量論によって規定されるため、理論的な反応式に従って、前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体を一定比で供給、混合し、その供給段階をスイッチングすることで、触媒を用いなくとも極めて効率的であり、ロスのないかつ高度に制御された水素ガスの製造を行うことができる。

さらに、前記金属水素化物の水溶液と、 pH が前記水溶液より小さい前記他の液体との均一反応により、触媒を用いなくとも効率的な水素発生が可能であるので、繰り返し及び長期的使用における信頼性の向上を図ることができる。

25 図面の簡単な説明

図１は、本発明の実施の形態による水素ガス製造装置の一例による概

略図である。

図 2 は、同、水素ガス製造装置の一例による概略図である。

図 3 は、同、水素ガス製造装置を構成する各貯蔵部の概略図である。

図 4 は、同、水素ガス製造装置の他の一例による概略図である。

5 図 5 A、図 5 B は、同、水素ガス製造装置の更に他の一例による概略図である。

図 6 A～図 6 D は、同、水素ガス製造装置を構成する反応部の概略断面図である。

図 7 A、図 7 B は、同、水素ガス製造装置の一例の概略断面図である。

10 図 8 は、同、エネルギー変換システムを構成する燃料電池の概略断面図である。

図 9 A～図 9 C は、同、エネルギー変換システムを構成する燃料電池の概略断面図である。

15 図 10 は、本発明の実施例による水素発生量の経時的変化を示すグラフである。

図 11 は、同、水素発生量の経時的変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明に基づく水素ガス発生方法は、前記一般式 (1) で表される前記金属水素化物の水溶液に対して、 pH が前記金属水素化物の水溶液より小さい他の水溶液を加えることが望ましく、また、前記金属水素化物の水溶液と前記他の水溶液とを一定比で連続的に混合、反応させることが望ましい。

25 また、前記金属水素化物の水溶液を $pH > 7$ とし、前記他の液体を $pH < 7$ とすることが望ましい。

即ち、本発明に基づく水素ガス発生方法は、前記一般式 (1) で表さ

れる前記金属水素化物のアルカリ性水溶液を、前記他の液体としての酸性水溶液の存在下で均一反応させ、水素ガスを発生させることが特徴的である。

5 本発明者は、上述した従来の問題点を解決するための手段として、前記一般式（１）で表される前記金属水素化物のアルカリ性水溶液に対して、前記他の液体としての酸性水溶液を水素発生剤として加えること、及び両水溶液を一定比で連続的に混合、反応させることが有効であることを初めて見出した。

10 まず、前記一般式（１）で表される前記金属水素化物の水溶液はアルカリ性にすることによって安定化される。従って、前記他の液体としての酸性水溶液を滴下することによって局所的に容易に水素発生が助長されると考えた。また、水溶液－液体間の均一反応であるため、反応活性点が従来の固体－液体間の反応よりも格段に多くなり、より一層の効率的な水素発生が実現されると考えた。

15 次に、水溶液－液体間反応は、従来の触媒アシストの反応とは異なり、化学量論によって規定されるので、理論的な化学反応式に従って、前記水溶液及び前記液体を一定比で供給、混合し、その供給段階をスイッチングすることで、触媒を用いなくても極めて効率的であり、ロスのないかつ高度に制御された水素ガスの製造を行うことができると考えた。

20 そして、本発明者は、以上のような独自の考察に基づいて鋭意検討を行った結果、これらの有効性を実験的に実証し、本発明に到達したものである。

25 前記一般式（１）の α 、 β は周期表１Ａ族、２Ａ族及び２Ｂ族から選ばれた原子であり、より具体的には、Li、Na、K、Mg、Ca、Znから選ばれた原子であることが望ましい。

前記金属水素化物としては、前記一般式（１）で表されるものであれ

ばいずれのものも使用可能であるが、特に水素の含有率が高く、安定性が高いことから NaBH_4 、 KBH_4 、 LiBH_4 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ が好ましい。前記金属水素化物は単一種類で用いられてもよく、或いは複数種類を組み合わせ用いられてもよい。なお、 NaBH_4 は低コストであり、水素発生量が原料単独で 10.6 重量%、水と混合して 10.8 重量% と高いことから、より好ましい。

前記他の液体としては、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、又は蟻酸、酢酸、蔞酸等の有機酸からなる酸性水溶液を用いることが好ましく、酸単独の液体、又は酸の水溶液を用いることができる。固体酸の場合は、水と混合して水溶液とすることが望ましい。なお、このような酸は単一種類のみで用いられてもよく、或いは複数種類を組み合わせ用いられてもよい。

また、本発明に基づく水素ガス発生方法において、反応条件は特に制限されないが、温度は $-40 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ がより好ましい。反応温度が -40°C 以下になると前記金属水素化物のアルカリ性水溶液が凍結し、水素発生反応の効率が低下する恐れがある。

以下、本発明の実施の形態を図面参照下により具体的に説明する。

実施の形態 1

図 1 は、本発明に基づく水素ガス製造装置の概略模式図である。

図 1 に示すように、本発明に基づく水素ガス製造装置 1 は、前記金属水素化物のアルカリ性水溶液を貯蔵する第 1 貯蔵部 2 と、前記他の液体としての酸性水溶液を貯蔵する第 2 貯蔵部 3 と、前記アルカリ性水溶液及び前記酸性水溶液を混合、反応させて水素ガスを発生させる反応部 4 とを有しており、第 1 貯蔵部 2 と第 2 貯蔵部 3 とが反応部 4 にそれぞれ接続されている。

第 1 貯蔵部 2 及び第 2 貯蔵部 3 と反応部 4 との間には、流量のレギュレーター 8 が設置されており、また、反応部 4 の内圧を検出する圧力センサー 9 と、圧力センサー 9 の値に連動してレギュレーター 8 の動作を制御する制御部 10 とを有している。

5 水素ガス製造装置 1 は、第 1 貯蔵部 2 の前記金属水素化物のアルカリ性水溶液と、第 2 貯蔵部 3 の前記他の液体としての酸性水溶液とが、レギュレーター 8 によって一定比で連続的に反応部 4 へ供給され、両水溶液が反応部 4 で混合、反応して水素ガスを発生する。

10 また、本発明に基づく水素ガス製造装置 1 は、設置方向及び設置角度に依存せずに効果的に機能するために、全方向性を有することが好ましく、このためには、前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体の充填率が常に 100% となるように、第 1 貯蔵部 2 及び第 2 貯蔵部 3 が構成されていることが好ましい。

15 例えば、第 1 貯蔵部 2 の前記アルカリ性水溶液の収容部としての内容器 5 が耐アルカリ性のゴム等の伸縮材料からなり、また第 2 貯蔵部 3 の前記酸性水溶液の収容部としての内容器 5' が耐酸性のゴム等の伸縮材料からなっていてよい。ゴム等の前記伸縮材料からなる内容器 5、5' を用いることによって、前記充填率を常に 100% とすることが可能になると共に、装置自体の三次元的な動きにも耐えることができるようになる。
20

前記伸縮材料としては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン／ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン／プロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル／ブタジエンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム等が挙げられる。

25 また、第 1 貯蔵部 2 の内容器 5 は耐アルカリ性の外容器 6 の中に設置されており、第 2 貯蔵部 3 の内容器 5' は耐酸性の外容器 6' の中に設

置されている。外容器 6、6' を設けることによって、より一層の耐衝撃性の向上を図ることができる。

そして、第 1 貯蔵部 2 の内容器 5 と外容器 6 の間に、前記アルカリ性水溶液と反応すると硬化する物質 7 が配置され、第 2 貯蔵部 3 の内容器 5' と外容器 6' の間に、前記酸性水溶液と反応すると硬化する物質 7' が配置されている。これによって、例えば前記アルカリ性水溶液や前記酸性水溶液が漏れた場合にも安全性は確保される。

前記アルカリ性水溶液と反応すると硬化する前記物質としては、例えば、 α -オレフィン樹脂接着剤、アルカリ硬化型アクリルエマルジョン等が挙げられる。

前記酸性水溶液と反応すると硬化する前記物質としては、例えば、ゴムのり、酸硬化型フラン樹脂、酸硬化型フランフェノール樹脂、酸硬化型フェノール樹脂、酸硬化型酢酸ビニルエマルジョン、酸硬化型アミノアルキド樹脂等が挙げられる。

また、第 1 貯蔵部 2 と第 2 貯蔵部 3 に、所定の値以下に内圧を抑えるための安全弁 11、11' が設けられており、図示するように安全弁 11 と、安全弁 11' とのガス圧作用方向が互いに逆の方向に向かって設置されている。これによって、より一層の安全性の向上を図ることが可能となる。

さらに、反応部 4 からの廃液を貯蔵する廃液貯蔵部 12 を有しており、前記廃液を廃液貯蔵部 12 に導入するための導入管に逆止弁 13 が配されていることが好ましい。

かかる水素ガス製造装置 1 によれば、前記一般式 (1) で表される前記金属水素化物のアルカリ性水溶液-前記他の液体としての酸性水溶液間の均一反応を行うことができ、反応活性点が従来の固体触媒と液体燃料の接触反応に比べて格段に多くなるので、効率的な水素発生が実現で

きる。

また、前記アルカリ性水溶液－前記酸性水溶液間の均一反応は、従来の触媒アシストの反応とは異なり、化学量論によって規定されるので、理論的な反応式に従って、前記金属水素化物のアルカリ性水溶液及び前
5 記他の液体としての酸性水溶液を一定比で供給、混合し、その供給段階をスイッチングすることで、触媒を用いなくとも極めて効率的であり、ロスのないかつ高度に制御された水素ガスの製造を行うことができる。

さらに、液相の均一反応により、触媒を用いなくとも効率的な水素発生が可能であるので、繰り返し及び長期的使用における信頼性の向上を
10 図ることができる。

後述するが、水素ガス製造装置 1 を燃料電池 1 4 と接続した構造であってもよく、この場合、反応部 4 から導出した水素ガスを燃料電池 1 4 へと供給することが好ましい。さらには、反応部 4 で発生した熱も燃料電池 1 4 へと供給する機構を設置することも可能である。

15 なお、上述した例では、反応部 4 で生成した前記廃液を廃液貯蔵部 1 2 で貯蔵する構造を説明したが、これに代えて、図 2 に示すように、内容器 5 及び／又は 5' と、外容器 6 及び／又は 6' との間に物質 7 及び／又は 7' を配置せず、この空間部に、前記廃液を導入し、内容器 5 及び／又は 5' と外容器 6 及び／又は 6' の間に前記廃液を貯蔵する構造
20 としてもよい。この場合、廃液貯蔵部 1 2 を別途設ける必要がなくなるので、更なる装置の小型化が可能となる。なお、前記廃液を内容器 5 及び／又は 5' と外容器 6 及び／又は 6' の間に導入するための導入管に、逆止弁 1 3 が配されていることが好ましい。

実施の形態 2

25 本発明に基づく水素ガス製造装置は、図 3 及び図 4 に示すように、前記金属水素化物のアルカリ性水溶液の第 1 貯蔵部 2 と、前記他の液体と

しての酸性水溶液の第 2 貯蔵部 3 とが同心の 2 重管（又は多重管構造）に設けられ、各管構造部 2、3 が反応部 4 に接続されていてもよい。この場合、前記廃液を貯蔵する前記廃液貯蔵部は、図 1 に示したと同様に別途設けてもよいが、図 3 及び図 4 に示すように、反応部 4 からの前記
5 廃液を貯蔵する管構造部 1 2' が前記 2 重管（又は多重管構造）と同心に設けられていてもよい。

図 4 に示すような、第 1 貯蔵部 2、第 2 貯蔵部 3 及び廃液貯蔵部 1 2' がシリンジ型の構造である場合、第 1 貯蔵部 2 及び第 2 貯蔵部 3 にそれぞれ、前記アルカリ性水溶液又は前記酸性水溶液を押出するための可動
10 壁 1 5 が内设されており、この可動壁 1 5 が、一方側に設けられたバネ等の弾性手段 1 6 によって一方向に付勢されるピストン部を構成し、この付勢力によって前記金属水素化物のアルカリ性水溶液又は前記他の液体としての酸性水溶液が連続的に反応部 4 に押出される。

また、第 1 貯蔵部 2 及び第 2 貯蔵部 3 と反応部 4 との間には、流量の
15 レギュレーター 8 が設置されており、また、反応部 4 の内圧を検出する圧力センサー 9 と、圧力センサー 9 の値に連動してレギュレーター 8 の動作を制御する制御部 1 0 とを有している。

即ち、水素ガス製造装置 1 は、第 1 貯蔵部 2 の前記金属水素化物のアルカリ性水溶液と、第 2 貯蔵部 3 の前記他の液体としての酸性水溶液と
20 が、レギュレーター 8 及び弾性手段（例えばバネ）1 6 付きの可動壁 1 5 によって一定比で連続的に反応部 4 へ供給され、両水溶液が反応部 4 で混合、反応して水素ガスを発生する。

第 1 貯蔵部 2、第 2 貯蔵部 3 及び廃液貯蔵部 1 2' をシリンジ型の構造とすることによって、第 1 貯蔵部 2 及び第 2 貯蔵部 3 は、前記アルカリ
25 性水溶液及び前記酸性水溶液の充填率を常に 1 0 0 % とすることができ
る。

また、第 1 貯蔵部 2 と第 2 貯蔵部 3 との間に、酸及び／又はアルカリ性水溶液と反応すると硬化する物質（例えばゲル状物質）7 が配されていることが好ましい。

かかる水素ガス製造装置 1 によれば、前記一般式（1）で表される前記金属水素化物のアルカリ性水溶液と、前記他の液体としての酸性水溶液との液相均一反応によって水素ガスを製造することができるので、上述した実施の形態 1 と同様の効果が得られる。

実施の形態 3

本発明に基づく水素ガス発生方法は、液相からの水素ガス発生反応であり、水素ガス内には、水溶液の飛沫又はミストが混在している場合があり、水素ガス中へのこれらの混入は、例えば水素ガスを消費するデバイスの構成材料の選択を制限するばかりでなく、特性劣化の原因となることがある。

従って、本発明に基づく水素ガス製造装置 1 における反応部 4 に水素ガスのみを分離する分離機構が設置されていることが望ましい。

即ち、図 5 A、図 5 B に示すように、反応部 4 が、水素ガス透過性及び液体不透過性を有する多孔質管 17 と接続された構造であることが好ましい。水素ガス発生反応を反応部 4 又は／及び多孔質管 17 内で行い、発生した水素ガス 21 と、前記廃液及び未反応の前記金属水素化物のアルカリ水溶液や前記他の液体としての酸性水溶液の混合液 22 とを多孔質管 17 内を通過させ、水素ガス 21 のみを多孔質管 17 外へ透過することにより、水素ガス 21 と、混合液 22 とをそれぞれ、連続的に分離することが可能となる。また、送液ポンプ P1 は、アルカリ性水溶液、酸性水溶液それぞれの水溶液に耐えうる送液ポンプである。

水素ガスは、あらゆる気体の中で、最も小さい分子であるため、図 5 B に示すように、容易に多孔質管 17 を透過することが可能である。発

生した水素ガス 2 1 と、前記廃液及び未反応の前記金属水素化物のアルカリ水溶液や前記他の液体としての酸性水溶液と混合液 2 2 とを、液体不透過性を有する多孔質管 1 7 内の図中矢印方向へ送り込むことで、多孔質管 1 7 の内圧が高まり、多孔質管 1 7 外との圧力差によって、水素ガス 2 1 は多孔質管 1 7 の外へ排出され、管 1 7 内には混合液 2 2 が残留する。

また、反応部 4 及び多孔質管 1 7 が、水素ガス遮断性を有しかつ水素ガス吐出孔 1 8 を有する密閉容器 1 9 の内部空間に配管された構造とすることが好ましい。これにより、多孔質管 1 7 外へ排出した水素ガス 2 1 を連続的に回収することができる。なお、密閉容器 1 9 内に回収された水素ガス 2 1 は、水素ガス吐出孔 1 8 から導出すればよい。

これによれば、多孔質管 1 7 内における水素ガス発生に伴う管内圧上昇と大気圧との差によって自然に水素ガス 2 1 の排出を行うことができるので、水素ガス製造装置 1 を大気圧下で使用することができ、例えば液体内の溶存気体を減圧によって取り除く脱気操作とは異なり、外部に真空ポンプ等の減圧装置や作動のための動力を特に必要としない。

多孔質管 1 7 に用いられる素材としては、耐酸性及び耐アルカリ性を有することが好ましく、例えば多孔質のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、パーフルオロポリエチレン等の樹脂が挙げられ、耐酸性及び耐アルカリ性を有するパーフルオロエチレンがより好ましい。また、混合液 2 2 による多孔質管 1 7 の目詰まりを抑制するために撥水性を有することがより好ましい。

ここで、多孔質管 1 7 は、密閉容器 1 9 の内部空間において、1 ターン以上の螺旋形状に構成されていることがより望ましい。これによって、例えば水素ガス製造装置 1 が如何なる体勢であっても、発生した水素ガス 2 1 と、混合液 2 2 とが、多孔質管 1 7 内を円滑に移動することがで

き、より効率的に水素ガス 21 の分離及び回収を行うことができる。

また、多孔質管 17 を収容する密閉容器 19 には、容器内圧の上昇が限度を超えた場合に開放される開放弁 20 を設けることが好ましい。本発明に基づく水素ガス発生方法は、液相より気相が発生する相変化であり、容器内圧の急激な上昇を伴う。従って、開放弁 20 を設けることにより、意図しない内圧の急激な上昇が生じた場合でも、即座に容器内密閉空間を開放し、装置の破損を回避することができる。

実施の形態 4

図 6 A ～図 6 D は、本発明に基づく水素ガス製造装置 1 を構成する反応部 4 の概略断面図である。

図 6 A (反応前) と図 6 B (反応後) に示すように、反応部 4 が、液体導入部 24 とこれに連設された吸水性材料部 25 とによって構成され、吸水性材料部 25 には吸湿剤 26 が充填された構造としてもよい。

この場合、逆止弁 13 付きの供給管 23 から、前記金属水素化物のアルカリ性水溶液と前記他の液体としての酸性水溶液が液体導入部 24 に供給されて反応し、水素ガスを発生すると同時に、前記廃液、未反応の前記アルカリ水溶液及び未反応の前記酸性水溶液が、吸水性材料部 25 に充填された吸水性材料 (吸湿剤) 26 に吸収される。発生した水素ガスは図示省略したが任意の方法によって液体導入部 24 から導出すればよい。また、水素発生反応が進むに伴い、吸水性材料部 25 の吸湿部 27 が拡大する。

これによれば、本発明に基づく水素ガス製造装置 1 に、特に、前記廃液を貯蔵するための前記廃液貯蔵部を設ける必要がなくなるので、装置の小型化が期待できる。

また、図 6 C と図 6 D に示すように、吸湿剤 26 が充填された吸水性材料部 25 (又は反応部 4) に空間部 28 が形成され、この吸水性材料

部 2 5（又は反応部 4）を貫通して空間部 2 8 に、前記金属水素化物のアルカリ性水溶液及び前記他の液体としての酸性水溶液が、逆止弁 1 3 付きの供給管 2 3 を介して供給される構造としてもよい。

5 吸湿剤 2 6 としては、例えば、デンプン-ポリアクリロニトリル加水分解物、デンプン-ポリアクリル酸塩橋かけ物、橋かけカルボキシメチルセルロース、酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体ケン化物、ポリアクリル酸ナトリウム橋かけ物などが挙げられる。

実施の形態 5

10 図 7 A と図 7 B は、本発明に基づく水素ガス製造装置 1 のさらに他の一例による概略断面図である。

本発明に基づく水素ガス発生方法は、 NaBH_4 などの前記金属水素化物のアルカリ水溶液に対して、前記他の液体としての酸性水溶液を化学量論に基づき、一定比で連続的に混合、反応させることが重要である。そして、両水溶液の供給段階をスイッチングすることで、極めて効率的であり、ロスのないかつ高度に制御された水素ガスの製造を行うことができる。

前記アルカリ水溶液及び前記酸性水溶液の供給流速比を一定比に保つために、流量を制御する制御機構を有することが好ましく、最もシンプルで効率的な方法は、供給管のコンダクタンス比を最適化することである。具体的には、図 7 A 及び図 7 B に示すように、各供給管の径が互いに異なることが好ましい。また、前記径を調整するのに代えて、前記第 1 貯蔵部及び前記第 2 貯蔵部と、前記反応部との間の所定の位置に孔などの抵抗体を設け、この抵抗体の大きさを適宜選択することによって、供給管のコンダクタンス比を最適化することも可能である。

25 水素ガスを安定的に製造するためには、前記アルカリ性水溶液及び前記酸性水溶液の消費された分をすばやく補給する、いわゆるレギュレー

ティング機能を付与することが好ましい。このレギュレーティング機能は、水素ガスが反応部 4 から導出されることによって生じる水素圧の低下を両水溶液の供給量にすばやくフィードバックすることが好ましい。具体的には、例えばダイヤフラム 3 4 等の圧力-変位変換素子を用いて

5 力学的に各水溶液供給制御弁 3 6 をコントロールし、前記アルカリ金属水溶液及び前記酸性水溶液の総流量を自動制御することが好ましい。また、ダイヤフラム 3 4 等の圧力-変位変換素子に代えて、例えば液ポンプなども用いることができる。

また、本発明に基づく水素ガス製造装置 1 は、設置方向及び設置角度

10 に依存せずに効果的に機能するために、全方向性を有することが好ましく、このためには、上述したように、前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体の充填率が常に 100% となるように、前記第 1 貯蔵部及び前記第 2 貯蔵部が構成されていることが好ましい。

そこで、図 7 A と図 7 B に示すように、前記金属水素化物のアルカリ

15 水溶液及び前記他の液体としての酸性水溶液の収容部にそれぞれ、前記アルカリ性水溶液又は前記酸性水溶液を押出するための可動壁 1 5 が内設されていることが好ましい。

そして、可動壁 1 5 が一方側に設けられたバネ等の弾性手段 1 6 によって一方向に付勢され、この付勢力によって前記アルカリ性水溶液又は

20 前記酸性水溶液が連続的に反応部 4 (又は 4') に押出されることが好ましい。

また、反応部 4 (又は 4') で生成した前記廃液 (及び水素ガス製造装置 1 を燃料電池等のデバイスと接続した場合、デバイスで生じる水等) が、バネ等の弾性手段 1 6 の収容空間部 3 1 に貯蔵されることが好まし

25 く、これによって更に装置の小型化が可能になる。

さらに、可動壁 1 5 は各水溶液の消費に伴って連続的に移動するため、

可動壁 15 の位置を外部から確認することができる構造としてもよく、これを各水溶液の残量表示部 33 として用いることが好ましい。

図 7 A の水素ガス製造装置 1 のメカニズムは、可動壁 15 が一方側に設けられたバネ等の弾性手段 16 によって一方向に付勢され、この付勢力によって前記金属水素化物のアルカリ性水溶液及び前記他の液体としての酸性水溶液が連続的に反応部 4' に押出される。

反応部 4' は気液分離膜によって形成されており、反応部 4' 内で発生した水素ガスは気液分離膜を透過し、逆止弁 13 及び水素ガス吐出孔 18 を有する水素 1 次溜め室 37 に貯蔵される。そして、水素ガスを水素 1 次溜め室 37 より任意に装置 1 外へ導出すればよい。

反応部 4' で生成された前記廃液は、廃液戻し管 32 を通過してバネ等の弾性手段 16 の収容空間部 31 に導入される。

上述したように、ダイヤフラム 34 等の圧力-変位変換素子を用いて、ダイヤフラム 34 等の圧力-変位変換素子と連結治具 35 を介して連結されている各水溶液供給制御弁 36 を力学的にコントロールすることができる。そして、水素ガスが反応部 4' から気液分離膜を透過して導出されることによって生じる水素圧の低下を両水溶液の供給量にすばやくフィードバックし、前記アルカリ金属水溶液及び前記酸性水溶液の総流量を自動制御する。

例えば、前記アルカリ性水溶液及び前記酸性水溶液を供給する場合は、ダイヤフラム 34 及び水溶液供給制御弁は、実線で示す位置にある。次いで、両水溶液の供給を停止する場合は、ダイヤフラム 34 が点線で示す位置に移動し、水溶液供給制御弁 36 は連結治具 35 を介してダイヤフラム 34 と連結されているので、このダイヤフラム 34 の移動に伴い、水溶液供給制御弁 36 も点線で示す位置にまで移動することによって両水溶液が押出される管が塞がれ、両水溶液の供給は停止する。

図 7 B に示す水素ガス製造装置 1 は、図 7 A の水素ガス製造装置とほぼ同様の構造を有しているが、反応部 4' が気液分離膜を兼ねているのに代えて、それぞれ別途に設けられている点が異なる。

図 7 A と図 7 B の本発明に基づく水素ガス製造装置 1 によれば、混合、
5 反応及び廃液処理という一連のプロセスをより一層制御性よくかつ効率的に行うことができる。また、装置 1 自体の空間有効利用によるコンパクト化が可能であり、さらに、設置方向に依存せずに機能する全方向性を有している。

実施の形態 6

10 本発明に基づく水素ガス製造装置は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。例えば、第 1 極と、第 2 極と、これらの両極間に挟持されたプロトン (H^+) 伝導体とからなる基本的構造体において、前記第 1 極の側に本発明に基づく水素ガス製造装置を有し、この水素ガス製造装置から水素ガスが供給され、前記第 2 極の側に酸素又は酸素含有ガス
15 が供給される装置である。この場合は、効率よく水素ガスが供給され、良好な出力特性が得られる。

ここで、前記プロトン伝導体としては、一般的なナフィオンのほかにもフラレノール（ポリ水酸化フラーレン）等のフラーレン誘導体が挙げられる。これらのフラーレン誘導体を用いたプロトン伝導体については、
20 国際公開第 01/06519 号パンフレットに記載がある。

また、前記プロトン伝導体として、前記フラーレン誘導体を用いた場合、このプロトン伝導体を実質的にフラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていることが好ましい。

以下、本発明に基づく水素ガス製造装置を用い、かつ実質的に前記フ
25 ラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体を用いた電気化学デバイスを、燃料電池として構成した例について説明する。なお、前記フラーレ

ン誘導体のみからなる前記プロトン伝導体としては、前記フラーレン誘導体を加圧成形して得られる膜状のフラーレン誘導体を用いればよい。

図 8 には、電気化学デバイスを燃料電池として構成した例を示す。図 8 に示すように、この燃料電池は、触媒をそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する、端子 39 及び 40 付きの負極（燃料極又は水素極）41 及び正極（酸素極）42 を有し、これらの両極間にプロトン伝導体 43 が挟着されている。使用時には、負極 41 側では本発明に基づく水素ガス製造装置 1 より水素が供給され、排出口 44（これは設けないこともある。）から排出される。燃料（ H_2 ）が流路 45 を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導体 43 で発生したプロトンと共に正極 42 側へ移動し、そこで導入口 46 から流路 47 に供給されて排出口 48 へ向かう酸素（空気）と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

かかる燃料電池は、本発明に基づく水素製造装置 1 から水素ガスが連続的かつ効率的に安定して供給されるので、良好な出力特性が得られる。

また、負極 41 中で水素イオンが解離し、またプロトン伝導体 43 で水素イオンが解離しつつ、負極 41 側から供給される水素イオンが正極 42 側へ移動するので、水素イオンの伝導率が高い特徴がある。従って、プロトン伝導体としてナフィオンを用いたときに必要とされる加湿装置等は不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができ、更に電気密度及び出力特性等の電極としての機能の向上を図ることができる。

なお、前記フラーレン誘導体を加圧成形して得られる膜状の前記フラーレン誘導体のみからなる、前記第 1 極と、第 2 極とに挟持されたプロトン伝導体に代わり、結合剤によって結着されているフラーレン誘導体をプロトン伝導体として用いてもよい。この場合、結合剤によって結着

されることによって、強度の十分なプロトン伝導体を形成することができる。

ここで、前記結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの 1 種又は 2 種以上が用いられ、例示するならば、
5 ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。また、そのプロトン伝導体中の配合量としては、例えば 20 重量%以下に抑えられる。20 重量%を超えると、水素イオンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

このような構成のプロトン伝導体も、前記フラーレン誘導体をプロトン
10 伝導体として含有するので、上記した実質的にフラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様の水素イオン伝導性を発揮することができる。

しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って、高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、
15 強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なイオン伝導性薄膜（厚みは通常 300 μm 以下）として用いることができる。

前記フラーレン誘導体が結合剤によって結着されてなるプロトン伝導体の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形を始め、公知の成膜法を用いればよい。

20 また、前記電気化学デバイスにおいて、前記プロトン伝導体は、特に限定されるべきものではなく、イオン（水素イオン）伝導性を有するものならばいずれのものも使用可能であり、例示するならば、水酸化フラーレン、硫酸エステル化フラーノール等のフラーレン誘導体及びナフィオン等が挙げられる。

25 実施の形態 7

本発明に基づくエネルギー変換システムによれば、図 8 に示すような

構造に代えて、図 9 A～図 9 C に示すように、前記反応部と、前記エネルギー変換装置の電気化学エネルギー変換手段とを一体化し、接合した構造としてもよい。ここで、前記電気化学エネルギー変換手段とは、白金等の触媒層付きの水素極と、イオン（プロトン）伝導部と、白金等の触媒層付きの酸素極とからなる M E A（Membrane & electroassembly）膜を意味する。

図 9 A は、一对の電気化学エネルギー変換手段（M E A 膜）5 1 の間に、反応部 4 が挟持された構造を有する、本発明に基づくエネルギー変換システムの一部概略図である。

図 9 B は、反応部 4 側に M E A 膜 5 1 の酸素極 5 0 が配置され、反応部 4 で発生した水素ガスが M E A 膜 5 1 の外側に配置された水素極 4 9 側へと供給される機構を有する。

図 9 C は、反応部 4 側に M E A 膜 5 1 の水素極 4 9 が配置され、反応部 4 で発生した水素ガスが水素極 4 9 へと供給される。この場合、より効率的に水素ガスを水素極 4 9 へと供給することができ、また、酸素極 5 0 が M E A 膜 5 1 の外側に配置されているので、酸素極 5 0 で発生した水の処理がより一層容易となる。

図 9 A～図 9 C に示すような構造によれば、反応部 4 にて発生した水素ガス及び熱を前記エネルギー変換装置に、より一層容易にかつ効率よく供給することができるようになる。例えば、反応部 4 で発生した熱を前記エネルギー変換装置に供給することによって、前記エネルギー変換装置に、特にヒーター等を設ける必要がなくなり、より一層の小型化が可能となる。

本発明に基づくエネルギー変換システムは、特に前記エネルギー変換装置を燃料電池として構成した場合、車、ラジオ、電話等の電気駆動体の中に配置され、好適に用いられることができる。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれ
に限定されるものではない。

実施例 1

5 NaBH_4 （和光純薬社製、純度 95 % 以上）を予め NaOH （和光
純薬社製、純度 96 % 以上）を溶解させておいたアルカリ水溶液に導入
した。それぞれの重量比は NaBH_4 : 1 重量 %、 NaOH : 1 重量 %、
 H_2O : 98 重量 % とした。このようにして調製した NaBH_4 アルカリ
10 溶液（ $\text{pH} \geq 12$ ）30 ml に対して塩酸（和光純薬社製、純度 35 ~
37 %、 $\text{pH} \leq 1$ ）を 0.5 ml 滴下し、時間に対する水素の発生量を
測定した。水素発生量は水上置換法により経時的に測定した。測定によ
り得られた時間と水素発生量との関係を図 10 に示す。

実施例 2

15 塩酸に代わり酢酸（和光純薬社製、純度 99.7 %、 $\text{pH} \leq 1$ ）を用
いたこと以外は実施例 1 と同様にして、時間に対する水素の発生量を測
定した。結果を図 10 に併せて示す。

実施例 3

20 塩酸に代わり硫酸（国産化学社製、純度 95 %、 $\text{pH} \leq 1$ ）を用いた
こと以外は実施例 1 と同様にして、時間に対する水素の発生量を測定し
た。結果を図 10 に併せて示す。

実施例 4

塩酸に代わりリン酸（国産化学社製、純度 85 %、 $\text{pH} \leq 1$ ）を用い
たこと以外は実施例 1 と同様にして、時間に対する水素の発生量を測定
した。結果を図 10 に併せて示す。

25 比較例 1

塩酸に代わり純水を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、時間に

対する水素の発生量を測定した。結果を図 10 及び図 11 に併せて示す。

比較例 2

水素発生方法として既に報告されている Millennium Cell 社製の Ru 系触媒を用いての NaBH₄ アルカリ水溶液からの水素発生を行った。触媒は論文 (International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 969-975) に従って調製した。実施例との比較方法として、実施例 1 と同様に同濃度の NaBH₄ アルカリ溶液 30 ml からの水素放出量及び時間を測定した。結果を図 10 及び図 11 に併せて示す。

図 10 より明らかなように、酸の種類に応じて水素の放出量が異なることが判明した。また、純水単独の場合には、水素の発生が確認されなかった。

公知技術である Ru 系触媒との比較を行った結果、明らかに NaBH₄ のアルカリ性水溶液と、酸性水溶液との均一反応の方が、触媒を用いた反応より水素の放出速度が速く、極短時間で NaBH₄ アルカリ性水溶液が有するほぼ理論量の水素を放出できることが確認された。Ru 系触媒を用いた場合には、長時間をかけても理論値の約 90% 程度までしか水素の放出量が確認されず、この点についても本発明に基づく水素ガス発生方法が明らかに優れていると考えられる。

実施例 5

使用した塩酸の量を 0.5 ml から 0.2 ml とした以外は実施例 1 と同様にして、時間に対する水素の発生量を測定した。結果を図 11 に示す。

実施例 6

使用した酢酸の量を 0.5 ml から 0.2 ml とした以外は実施例 2 と同様にして、時間に対する水素の発生量を測定した。結果を図 11 に併せて示す。

実施例 7

使用した硫酸の量を 0.5 ml から 0.2 ml とした以外は実施例 3 と同様にして、時間に対する水素の発生量を測定した。結果を図 11 に併せて示す。

5 実施例 8

使用したリン酸の量を 0.5 ml から 0.2 ml とした以外は実施例 4 と同様にして、時間に対する水素の発生量を測定した。結果を図 11 に併せて示す。

図 11 より明らかなように、加える酸性水溶液の量を少なくした結果、
10 この酸による均一反応系は酸の量により任意の水素放出量で制御することが可能であることが示された。また、酸性水溶液の量を少なくした場合においても初期段階の水素放出量が遅くなることは確認されず、少ない酸性水溶液の量であっても、初期の水素放出量は公知技術である触媒を用いた場合よりもはるかに速いことが確認された。

15 また、発生する水素ガスにアルカリ成分を含まず、反応終了後の溶液は中性であり、かつ内容物についても無毒・安全・環境無負荷の溶液が生成するだけであった。

産業上の利用可能性

20 以上より明らかなように、本発明によれば、前記一般式 (1) で表される前記金属水素化物と、前記水と、pH が前記金属水素化物の水溶液より小さい前記他の液体との混合系において、前記金属水素化物を分解するので、前記水溶液－前記液体間、即ち液相の均一反応を行うことができ、反応活性点が従来の固体触媒と液体燃料の接触反応に比べて格段
25 に多くなるので、効率的な水素発生が実現できる。

また、前記水溶液－前記液体間の均一反応は、従来の触媒アシストの

反応とは異なり、化学量論によって規定されるため、理論的な反応式に従って、前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体を一定比で供給、混合し、その供給段階をスイッチングすることで、触媒を用いなくとも極めて効率的であり、ロスのないかつ高度に制御された水素ガスの製造

5 を行うことができる。

さらに、前記金属水素化物の水溶液と、pHが前記水溶液より小さい前記他の液体との均一反応により、触媒を用いなくとも効率的な水素発生が可能であるので、繰り返し及び長期的使用における信頼性の向上を図ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で表される金属水素化物と、水と、pHが前記金属水素化物の水溶液より小さい他の液体との混合系において、前記金属水素化物を分解する、水素ガス発生方法。
- 5 一般式(1) : $\alpha_{z(1-x)}\beta_{zx}[\text{BH}_y]$
- (但し、前記一般式(1)において、 α 、 β は互いに異なり、周期表1A族、2A族及び2B族から選ばれた原子である。また、 $3 < y < 6$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < z < 3$ である。)
- 10 2. 前記 α 、 β がLi、Na、K、Mg、Ca、Znから選ばれた原子である、請求項1に記載した水素ガス発生方法。
3. 前記一般式(1)で表される金属水素化物の水溶液に対して、pHが前記金属水素化物の水溶液より小さい他の水溶液を加える、請求項1に記載した水素ガス発生方法。
- 15 4. 前記金属水素化物の水溶液と前記他の水溶液とを一定比で連続的に混合、反応させる、請求項3に記載した水素ガス発生方法。
5. 前記金属水素化物の水溶液をpH>7とし、前記他の液体をpH<7とする、請求項1に記載した水素ガス発生方法。
6. 前記他の液体として酸単独の液体、又は酸の水溶液を用いる、請求
- 20 項1に記載した水素ガス発生方法。
7. 前記他の液体として、無機酸又は有機酸からなる酸性水溶液を用いる、請求項5に記載した水素ガス発生方法。
8. 下記一般式(1)で表される金属水素化物の水溶液を貯蔵する第1貯蔵部と、pHが前記金属水素化物の水溶液より小さい他の液体を貯蔵
- 25 する第2貯蔵部と、前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体を混合して水素ガスを発生させる反応部とを有する、水素ガス製造装置。

一般式 (1) : $\alpha_{z(1-x)} \beta_{zx} [B H_y]$

(但し、前記一般式 (1) において、 α 、 β は互いに異なり、周期表 1 A 族、2 A 族及び 2 B 族から選ばれた原子である。また、 $3 < y < 6$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < z < 3$ である。)

- 5 9. 前記 α 、 β が L i、N a、K、M g、C a、Z n から選ばれた原子である、請求項 8 に記載した水素ガス製造装置。
10. 前記金属水素化物の水溶液が $p H > 7$ であり、前記他の液体が $p H < 7$ である、請求項 8 に記載した水素ガス製造装置。
11. 前記他の液体が酸単独の液体、又は酸の水溶液である、請求項 8
- 10 に記載した水素ガス製造装置。
12. 前記他の液体が無機酸又は有機酸からなる酸性水溶液である、請求項 10 に記載した水素ガス製造装置。
13. 前記第 1 貯蔵部と前記第 2 貯蔵部とが前記反応部にそれぞれ接続されている、請求項 8 に記載した水素ガス製造装置。
- 15 14. 前記金属水素化物の水溶液と前記他の液体とを一定比で連続的に混合、反応させる機構を有する、請求項 8 に記載した水素ガス製造装置。
15. 前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体の充填率が常に 100% となるように、前記第 1 貯蔵部及び前記第 2 貯蔵部が構成されて
- 20 いる、請求項 8 に記載した水素ガス製造装置。
16. 前記第 1 貯蔵部の水溶液収容部が耐アルカリ性の伸縮材料からなり、前記第 2 貯蔵部の液体収容部が耐酸性の伸縮材料からなる、請求項 15 に記載した水素ガス製造装置。
17. 前記第 1 貯蔵部の前記水溶液収容部としての内容物が耐アルカリ性の外容器の中に設置され、また前記第 2 貯蔵部の前記液体収容部としての内容物が耐酸性の外容器の中に設置されている、請求項 16 に記
- 25

載した水素ガス製造装置。

- 1 8. 前記第 1 貯蔵部の前記内容器和前記外容器の間に、アルカリ水溶液と反応すると硬化する物質が配置され、前記第 2 貯蔵部の前記内容器和前記外容器の間に、酸性水溶液と反応すると硬化する物質が配置されている、請求項 1 7 に記載した水素ガス製造装置。
- 1 9. 前記第 1 貯蔵部及び／又は前記第 2 貯蔵部と前記反応部との間に、流量のレギュレーターを有する、請求項 1 3 に記載した水素ガス製造装置。
- 2 0. 前記反応部の内圧を検出する圧力センサーと、前記圧力センサーの値に連動して前記レギュレーターの動作を制御する制御部とを有する、請求項 1 9 に記載した水素ガス製造装置。
- 2 1. 前記反応部から前記水素ガスを導出する、請求項 8 に記載した水素ガス製造装置。
- 2 2. 前記第 1 貯蔵部と前記第 2 貯蔵部に、所定の値以下に内圧を抑えるための安全弁を有する、請求項 8 に記載した水素ガス製造装置。
- 2 3. 前記第 1 貯蔵部の前記安全弁と、前記第 2 貯蔵部の前記安全弁とのガス圧作用方向が互いに逆の方向に向かって設置されている、請求項 2 2 に記載した水素ガス製造装置。
- 2 4. 前記反応部からの廃液を貯蔵する廃液貯蔵部を有する、請求項 8 に記載した水素ガス製造装置。
- 2 5. 前記第 1 貯蔵部及び／又は前記第 2 貯蔵部の前記内容器和前記外容器の間に、前記反応部で生成した廃液が導入され、前記内容器和前記外容器の間に前記廃液が貯蔵される、請求項 1 7 に記載した水素ガス製造装置。
- 2 6. 前記第 1 貯蔵部と、前記第 2 貯蔵部とが同心の 2 重管又は多重管構造に設けられ、各管構造部が前記反応部に接続されている、請求項 8

に記載した水素ガス製造装置。

27. 前記反応部からの廃液を貯蔵する管構造部が前記2重管又は多重管構造と同心に設けられている、請求項26に記載した水素ガス製造装置。

5 28. 前記第1貯蔵部と前記第2貯蔵部との間に、酸性及び／又はアルカリ性水溶液と反応すると硬化する物質が配されている、請求項26に記載した水素ガス製造装置。

29. 前記反応部に水素ガス分離機構が設置されている、請求項8に記載した水素ガス製造装置。

10 30. 前記反応部が水素ガス透過性及び液体不透過性を有する多孔質管と接続されており、水素ガス発生反応を前記反応部又は／及び前記多孔質管内で行い、発生した水素ガスと水溶液との混合物を前記多孔質管内を通過させて前記水素ガスのみを前記多孔質管外へ透過することにより、前記水素ガスと前記水溶液とをそれぞれ分離する、請求項29に記載した水素ガス製造装置。

31. 前記反応部が液体導入部とこれに接続された吸水性材料部とによって構成され、前記金属水素化物の水溶液と前記他の液体が前記液体導入部に供給されて反応し、水溶液が前記吸水性材料部に吸収される、請求項8に記載した水素ガス製造装置。

20 32. 前記液体導入部と前記吸水性材料部とが隣接している、請求項31に記載した水素ガス製造装置。

33. 前記吸水性材料部内に空間部が形成され、前記吸水性材料部を貫通して前記空間部に前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体が供給される、請求項31に記載した水素ガス製造装置。

25 34. 前記反応部に供給する前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体の流量を制御する制御機構を有する、請求項8に記載した水素ガス

製造装置。

35. 前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体を前記反応部に供給する各供給管の径が互いに異なる、請求項34に記載した水素ガス製造装置。

5 36. 前記制御機構が圧力-変位変換素子からなる、請求項34に記載した水素ガス製造装置。

37. 前記制御機構がダイヤフラム型圧力-変位変換素子である、請求項36に記載した水素ガス製造装置。

10 38. 前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体の収容器にそれぞれ、前記水溶液又は前記液体を押出すための可動壁が内接されている、請求項15に記載した水素ガス製造装置。

39. 前記可動壁が一方側に設けられた弾性手段によって一方向に付勢され、この付勢力によって前記水溶液又は前記液体が連続的に押出される、請求項38に記載した水素ガス製造装置。

15 40. 前記可動壁がシリンジのピストン部を構成している、請求項38に記載した水素ガス製造装置。

41. 前記反応部からの廃液が、前記弾性手段の収容空間に貯蔵される、請求項39に記載した水素ガス製造装置。

20 42. 水素ガス製造装置及びエネルギー変換装置から構成され、前記水素ガス製造装置で得た水素ガスを前記エネルギー変換装置で電気化学エネルギーに変換するシステムであって、前記水素ガス製造装置が、下記一般式(1)で表される金属水素化物の水溶液を貯蔵する第1貯蔵部と、pHが前記金属水素化物の水溶液より小さい他の液体を貯蔵する第2貯蔵部と、前記金属水素化物の水溶液及び前記他の液体を混合して水素ガスを発生させる反応部とを有する、エネルギー変換システム。

25

一般式(1) : $\alpha_{z(1-x)} \beta_{zx} [B H_y]$

(但し、前記一般式(1)において、 α 、 β は互いに異なり、周期表1 A族、2 A族及び2 B族から選ばれた原子である。また、 $3 < y < 6$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < z < 3$ である。)

4 3. 前記水素ガス製造装置が、請求項9～41のいずれか1項に記載
5 した水素ガス製造装置である、請求項42に記載したエネルギー変換システム。

4 4. 前記反応部にて発生した熱を前記エネルギー変換装置に供給する機構を有する、請求項42に記載したエネルギー変換システム。

4 5. 前記エネルギー変換装置で発生した水を前記水素ガス製造装置
10 に送液する機構を有する、請求項42に記載したエネルギー変換システム。

4 6. 前記エネルギー変換装置と前記反応部とが一体化されている、請求項42に記載したエネルギー変換システム。

4 7. 前記エネルギー変換装置が燃料電池として構成されている、請求
15 項42に記載したエネルギー変換システム。

4 8. 水素極とイオン伝導部と酸素極とからなる電気化学エネルギー変換手段と、前記反応部とが接続されている、請求項46に記載したエネルギー変換システム。

4 9. 一対の前記電気化学エネルギー変換手段の間に、前記反応部が挟
20 持されている、請求項48に記載したエネルギー変換システム。

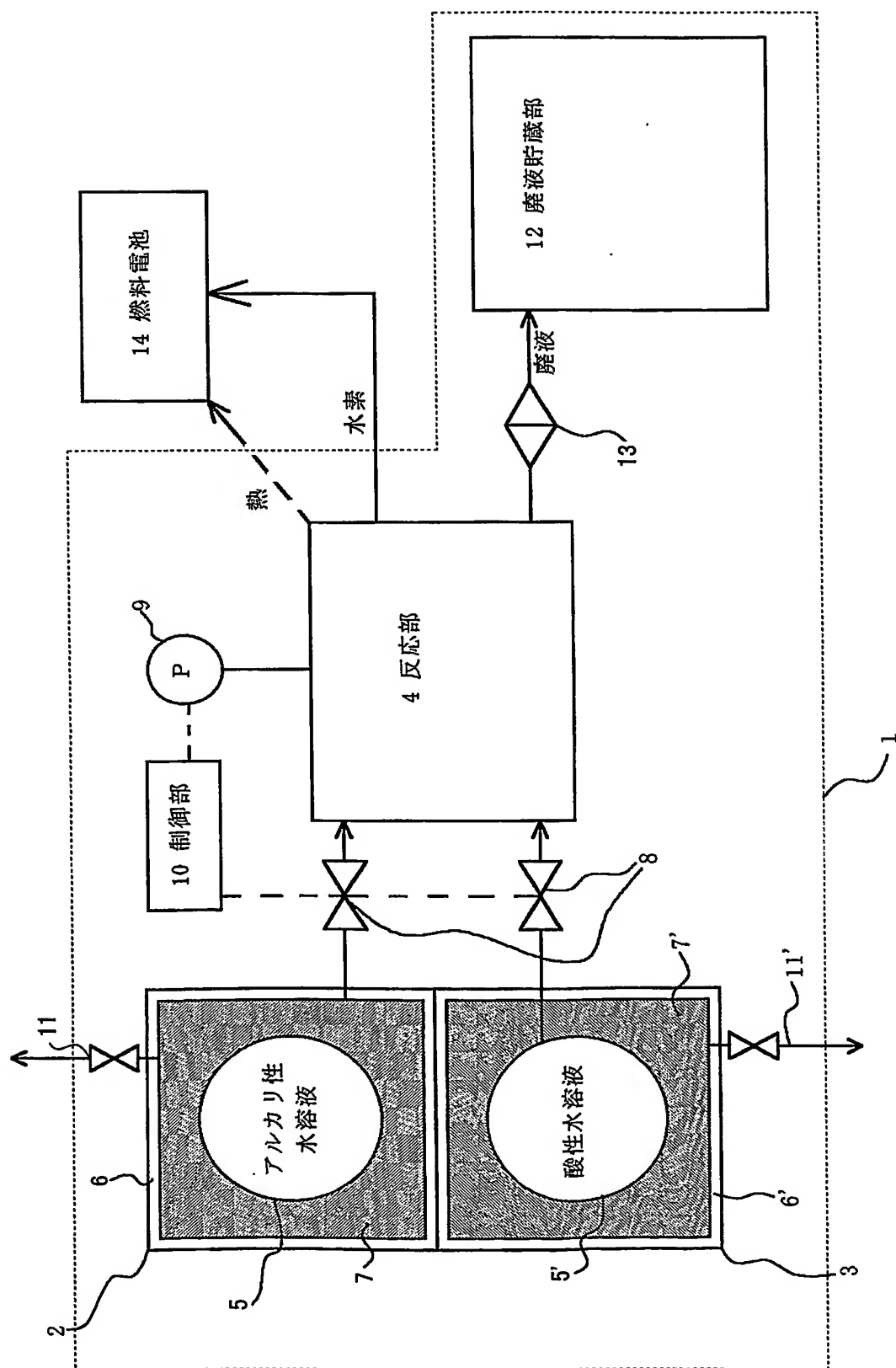


Fig. 1

2/10

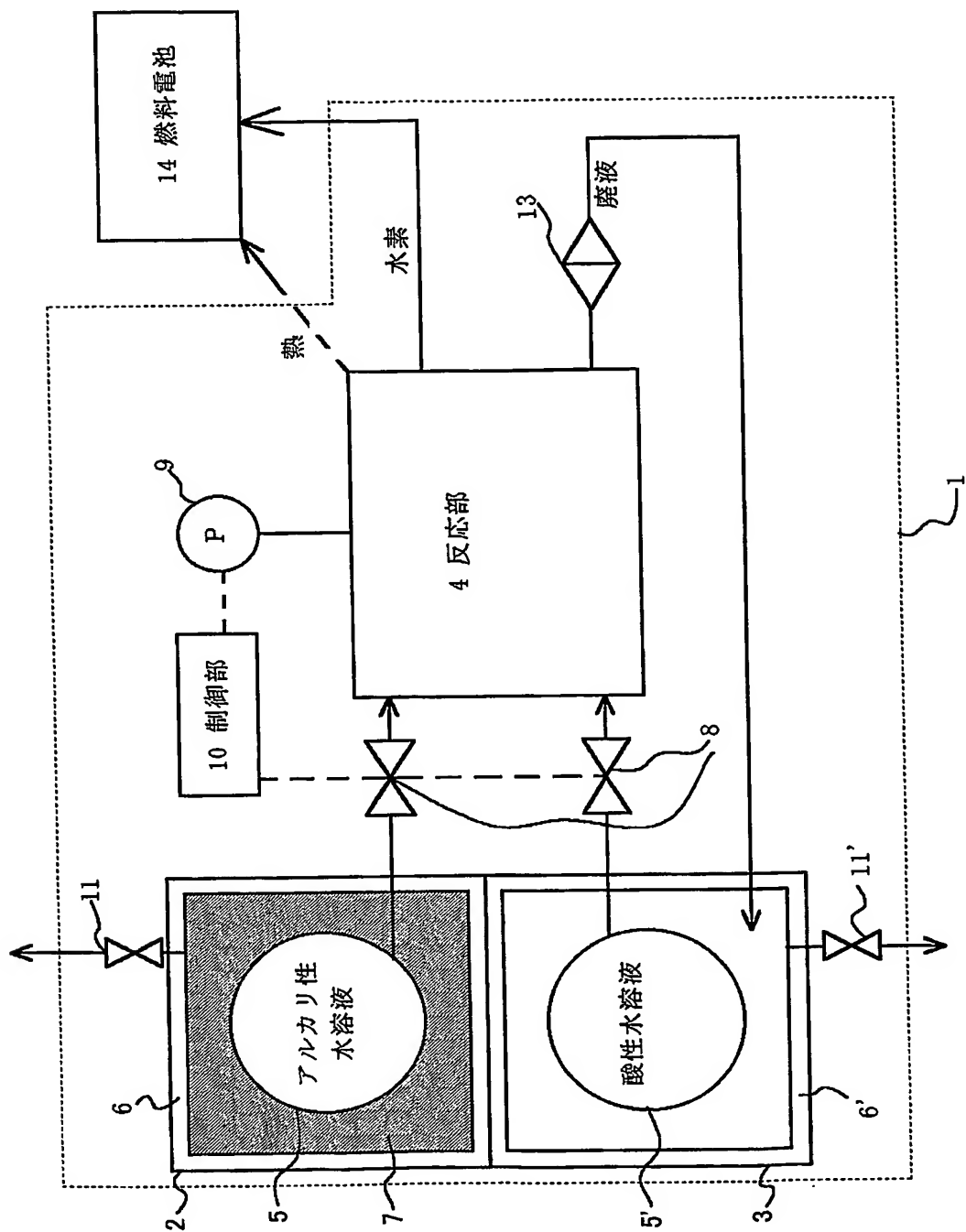


Fig.2

3/10

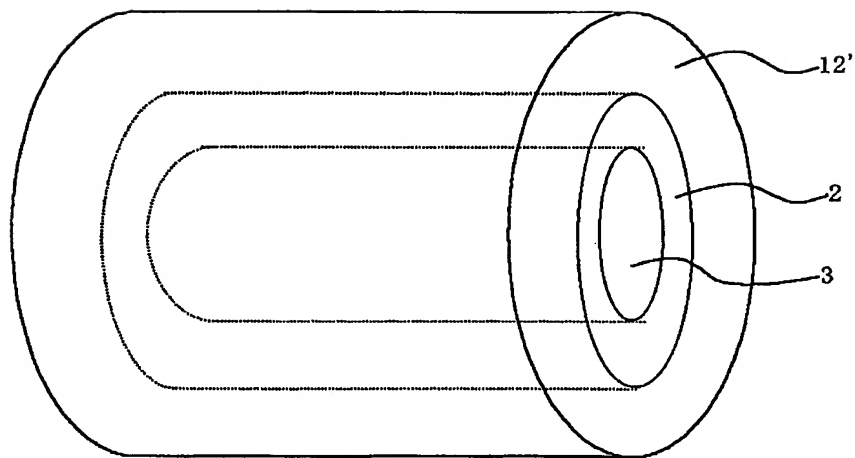


Fig.3

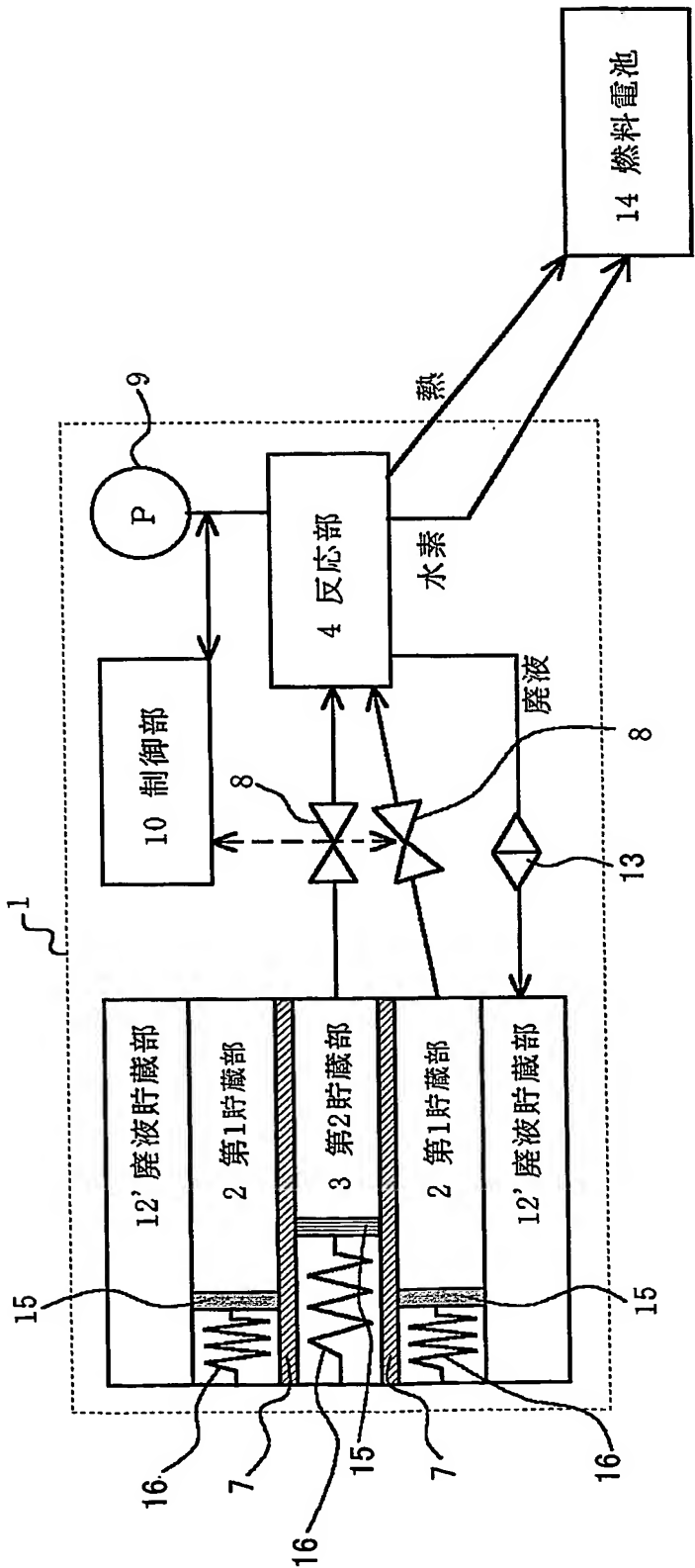


Fig.4

5/10

Fig.5A

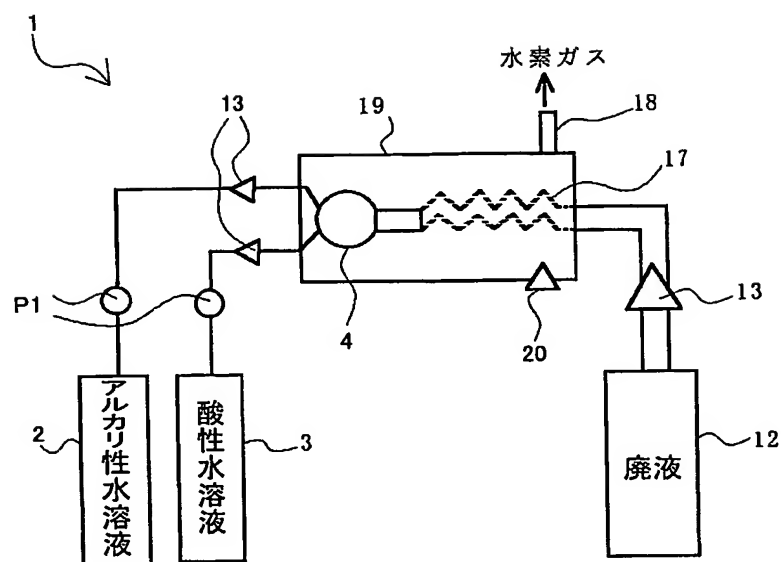
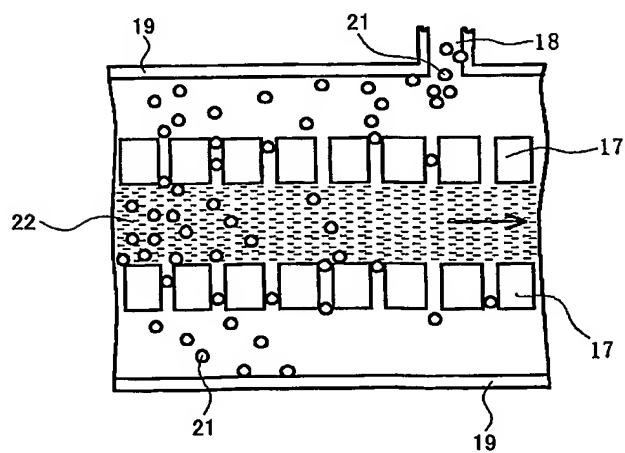


Fig.5B



6/10

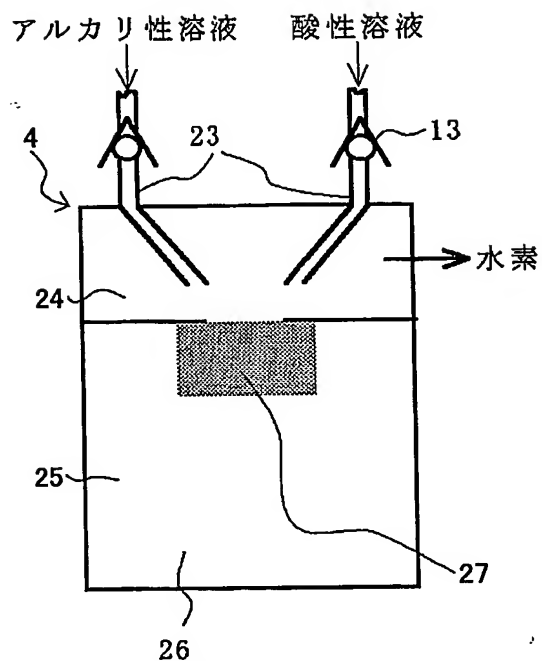


Fig. 6A

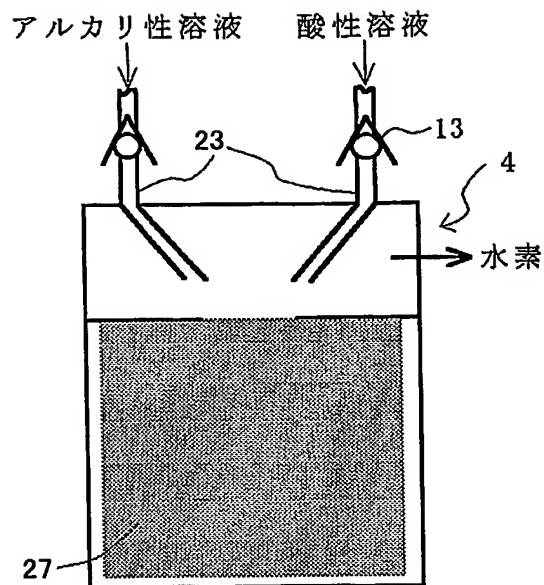


Fig. 6B

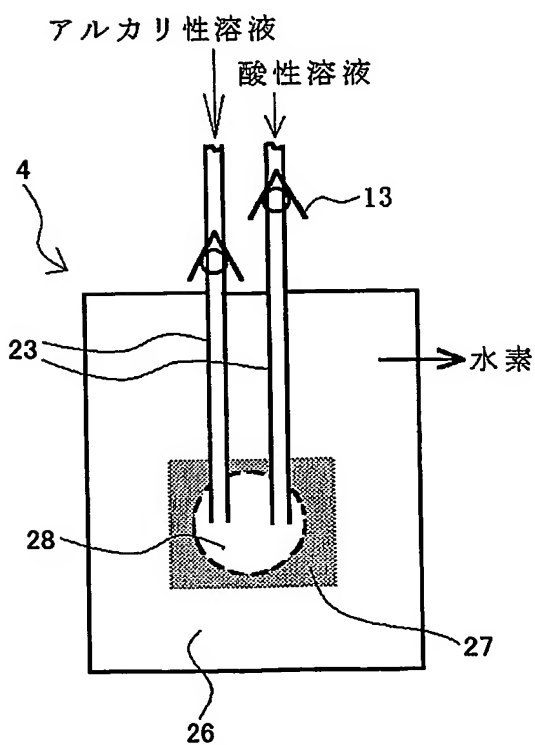


Fig. 6C

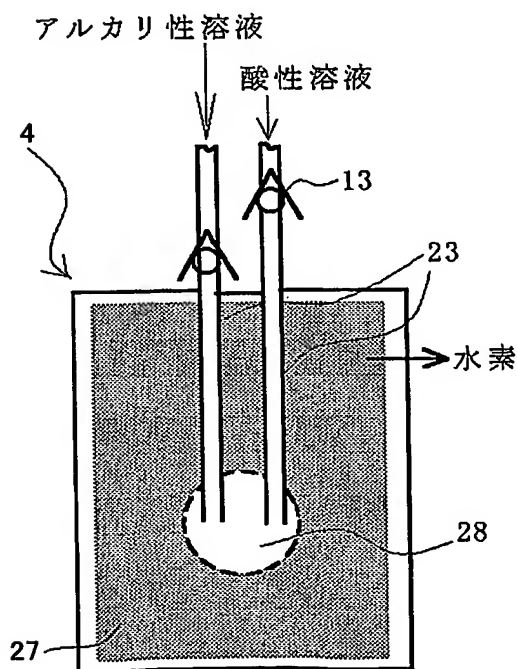


Fig. 6D

7/10

Fig.7A

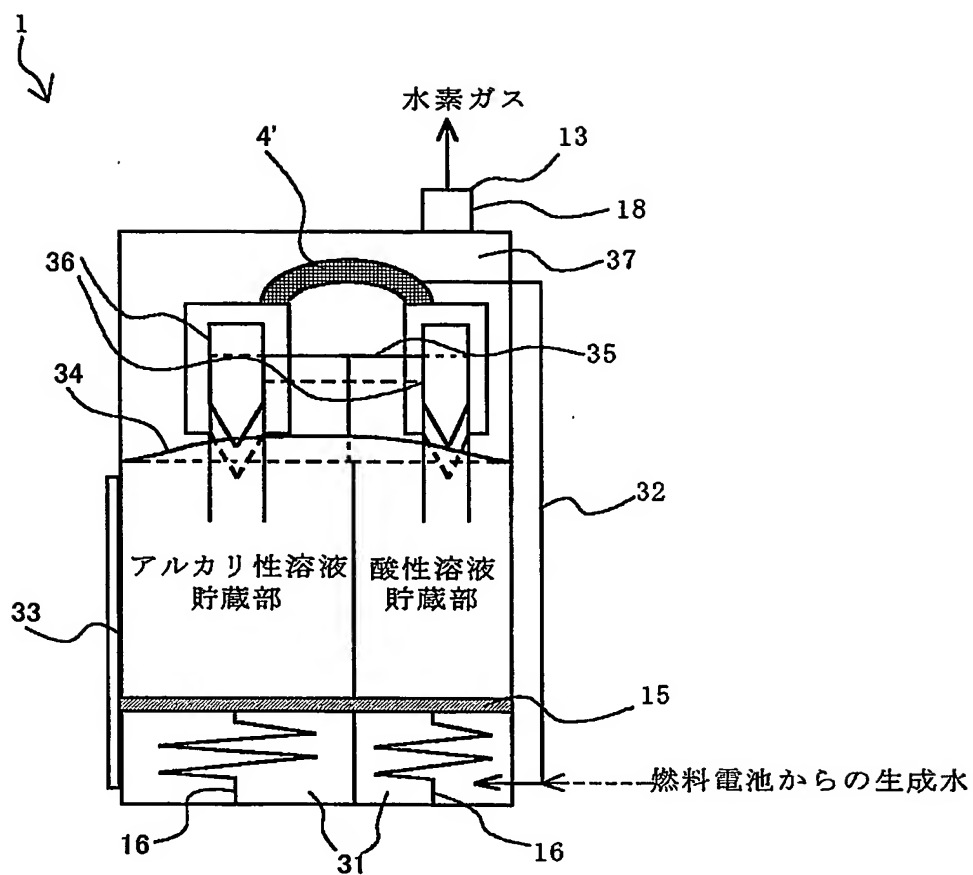
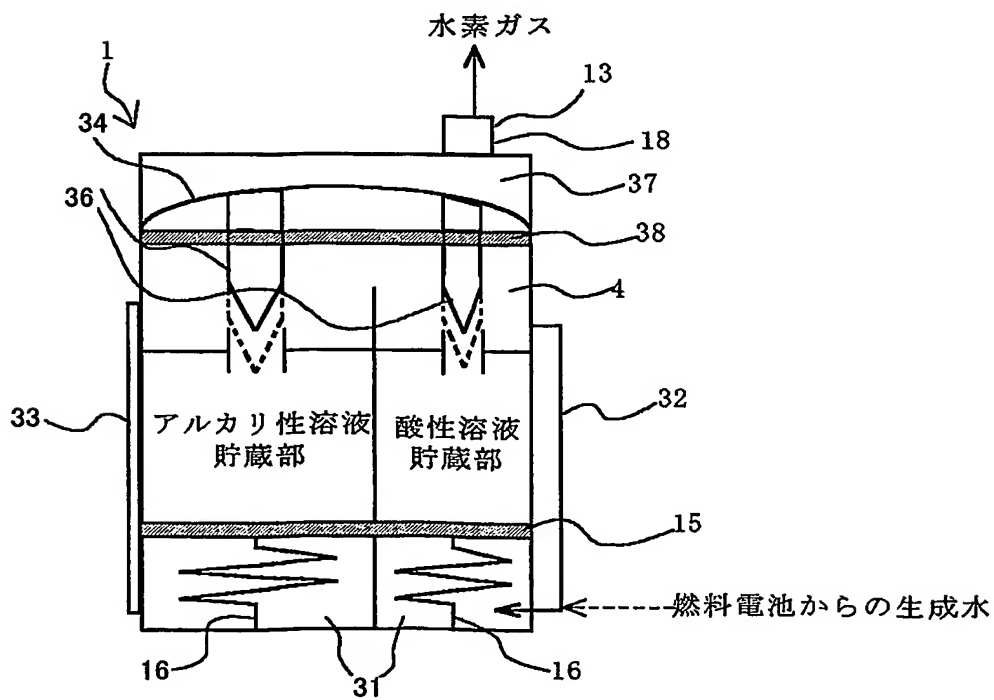


Fig.7B



8/10

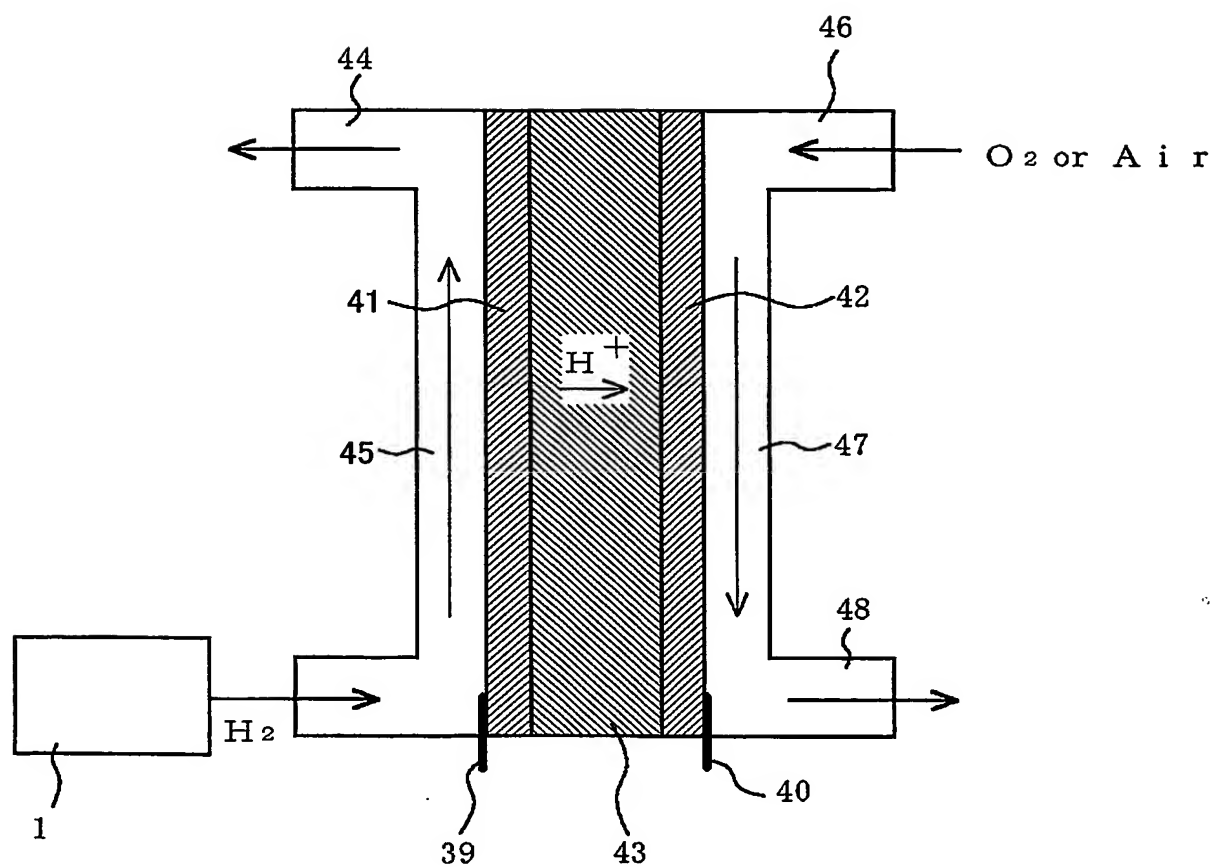


Fig.8

BEST AVAILABLE COPY

9/10

Fig.9A

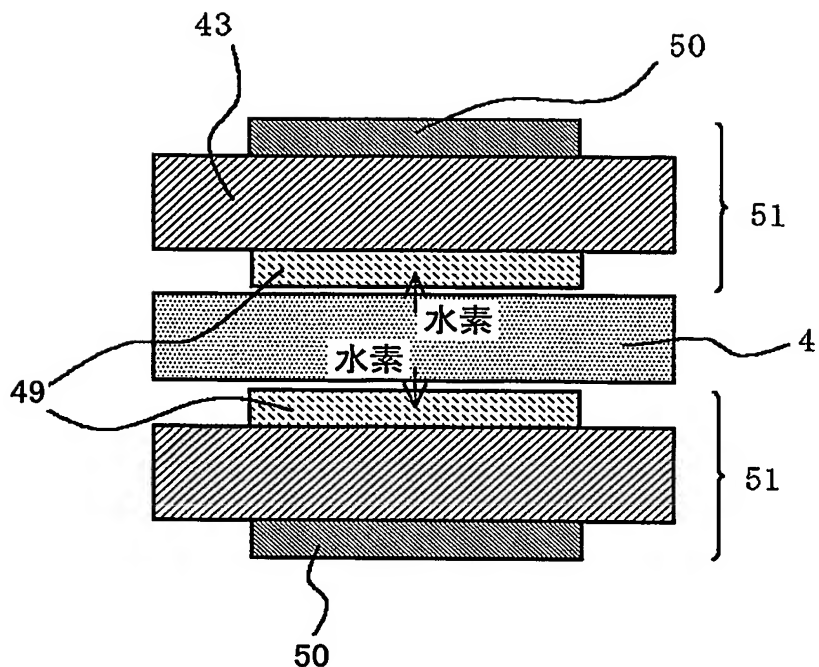


Fig.9B

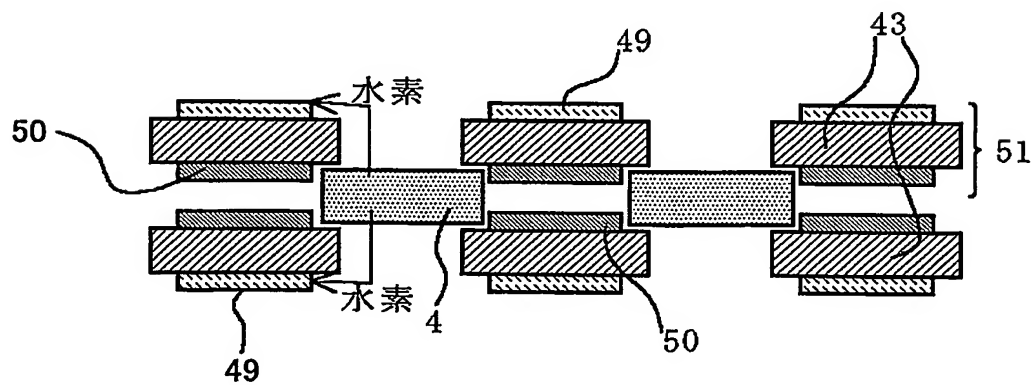
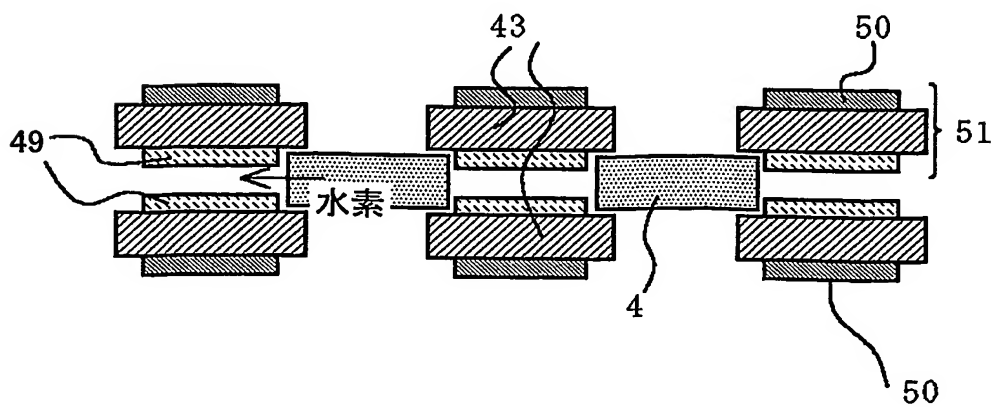


Fig.9C



10/10

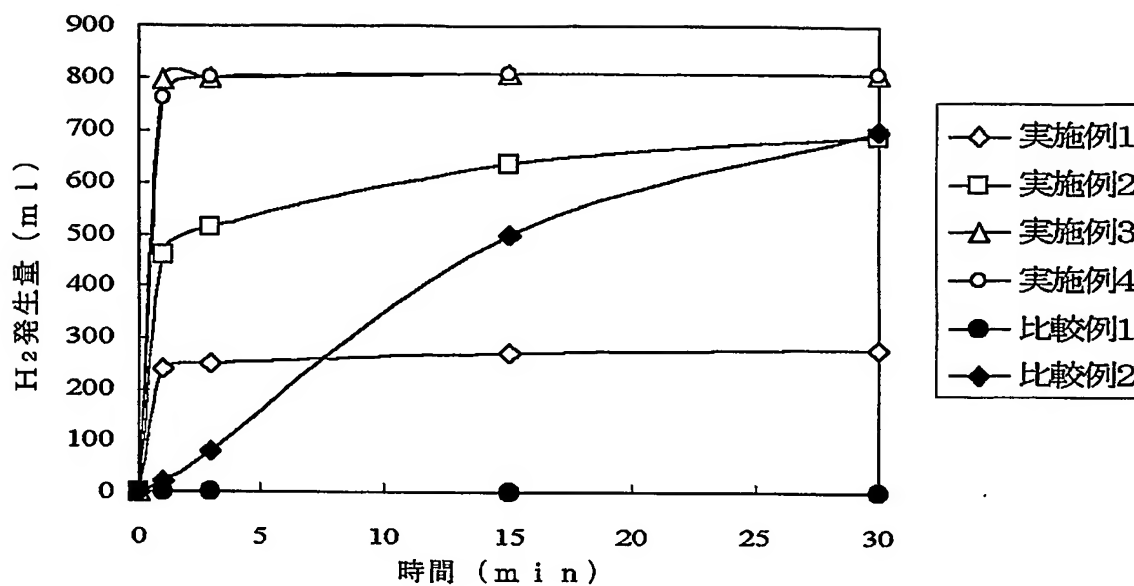


Fig.10

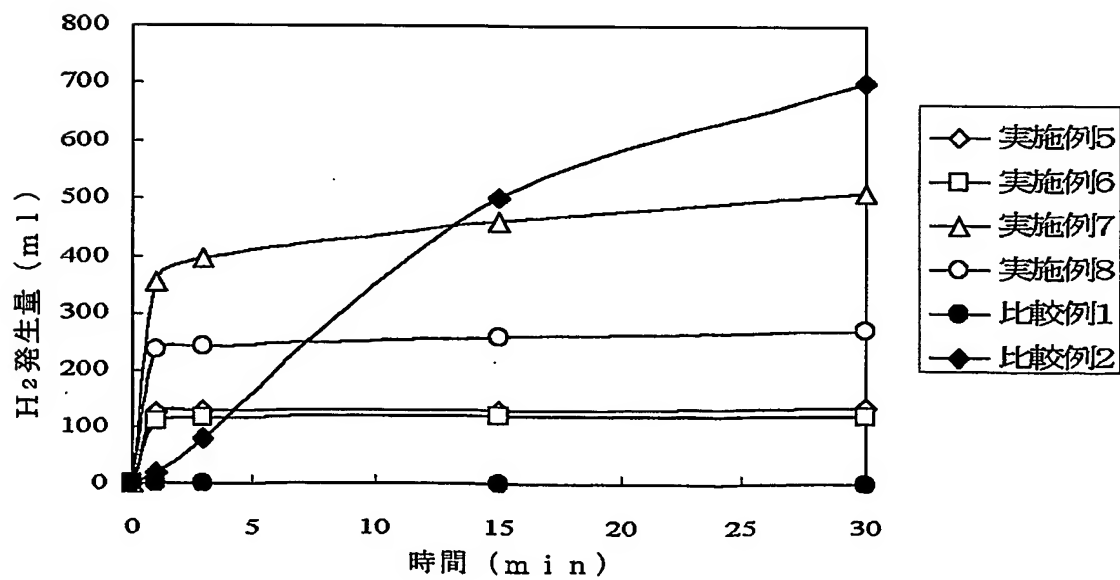


Fig.11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B3/06, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B3/06, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-128502 A (Toyota Motor Corp.), 09 May, 2002 (09.05.02), Abstract; Claims 3 to 9; Par. Nos. [0016] to [0019], example 1; Fig. 1	1-5, 8-10, 13, 14, 19, 21, 29, 34, 42, 43, 45, 47
Y	(Family: none)	15, 16, 22, 36-40
Y	JP 50-76042 U (Hitachi, Ltd.), 02 July, 1975 (02.07.75), Claims; Figs. 1 to 3 (Family: none)	15, 16, 22, 36-40
A	JP 2001-19401 A (Seijiro SUDA), 23 January, 2001 (23.01.01), Full text & EP 1067091 A2 & US 6358488 B1	1-49

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search
06 November, 2003 (06.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/51410 A1 (MILLENNIUM CELL, LLC), 19 July, 2001 (19.07.01), Full text & US 2002/0083643 A1	1-49

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C01B 3/06, H01M 8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C01B 3/06, H01M 8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-128502 A (トヨタ自動車株式会社) 2002.05.09 要約 請求項3-9 段落16-19 第1実施例 図1 (ファミリーなし)	1-5, 8-10, 13, 14, 19, 21, 29, 34, 42, 43, 45, 47
Y		15, 16, 22, 36- 40
Y	J P 50-76042 U (株式会社日立製作所) 1975.07.02 実用新案登録請求の範囲 図1-3 (ファミリーなし)	15, 16, 22, 36- 40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.11.03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4G

9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-19401 A (須田 精二郎) 2001. 01. 23 全文 &EP 1067091 A2 &US 6358488 B1	1-49
A	WO 01/51410 A1 (MILLENNIUM CELL, LLC) 2001. 07. 19 全文 &US 2002/0083643 A1	1-49